PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

05-311331

(43)Date of publication of application: 22.11.1993

(51)Int.CI.

C22C 38/00 C22C 38/04 C22C 38/44 H01J 29/07

(21)Application number: 04-103789

(71)Applicant: NIKKO KINZOKU KK

NKK CORP

(22)Date of filing:

31.03.1992

(72)Inventor: TSUJI MASAHIRO

SUGAWARA YASUTAKA MASUDA TSUYOSHI NISHIKAWA KIYOAKI TSUYAMA AOSHI HOSOYA YOSHIHIRO BABA YUTAKA OSAWA KOICHI

(54) BASE STOCK FOR APERTURE GRILL

(57) Abstract:

PURPOSE: To develop the base stock for an aperture grill capable of realizing high temp. strength without deteriorating its etching workability.

CONSTITUTION: The objective low carbon steel stock for an aperture grill contains >0.60 to 3.00% Mn and 0.001 to 0.030% C and excellent in high temp, strength and etching properties. Furthermore, it can be incorporated with, as an auxiliary additive, 0.10 to 4.0% total of one or more kinds of W and Ni and/or 0.001 to 0.5% total of one or more kinds among Nb, V, Ti, Zr, Ta and B. Preferably, the grain size number is controlled to \leq 9.0, and \leq 0.05% Si, \leq 0.02% P, \leq 0.015% S and \leq 0.015% O are controlled. Mn has an effect of improving its high temp, strength and an effect of improving the etching working speed owing to the solid solution hardening and the stabilization of the grain boundaries. Since the auxiliary additive suppresses the rising movement of dislocations, its high temp, creep properties are improved even at >450° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

01.04.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]
[Date of registration]

3182201

20.04.2001

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-311331

(43)公開日 平成5年(1993)11月22日

審査請求 未請求 請求項の数6 (全6頁)

(21)出願番号 特願平4-103789 (71)出願人 592258063 日鉱金属株式会社 (22)出願日 平成4年(1992)3月31日 東京都港区虎ノ門2丁目10番1号 (71)出願人 000004123 日本鋼管株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 (72)発明者 辻 正博 神奈川県高座郡寒川町倉見3番地日本鉱業 株式会社倉見工場内 (72)発明者 菅原 保孝 神奈川県高座郡寒川町倉見3番地日本鉱業 株式会社倉見工場内 (74)代理人 弁理士 倉内 基弘 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】アパーチャグリル用素材

(57)【要約】

強度を実現しうるアパーチャグリル用素材を開発する。 【構成】 Mn:0.60%を超え乃至3.00%以下 及びC:0、001%~0.030%含有する高温強度 及びエッチング性に優れた低炭素鋼アパーチャーグリル 用素材。更に、補助添加材として(W及びNi)の1種 以上を合計含有量として0、10%以上乃至4、00% 以下そして/或いは(Nb、V、Ti、Zr、Ta及び B) の1種以上を合計含有量として0.001%以上乃 至0.5%以下含有しうる。結晶粒度番号が9.0以上 に制御されまたSi:0.05%以下、P:0.02% 以下、S:0.015%以下、O:0.015%以下に 制御されことが好ましい。Mnの上記量の添加は、固溶 硬化と粒界の安定化による高温強度向上効果とエッチン グ加工速度向上効果がある。補助添加材は転位の上昇運 動を抑制するので、450℃を超えても高温クリープ性 を向上する。

【目的】 エッチング加工性を損なわずにより高い高温

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 低炭素鋼板において、重量%で、

Mn: 0. 60%を超え乃至3. 00%以下

C : 0. 001%以上乃至0. 030%以下

を含有し、残部 F e 及びその他の不可避不純物からなる ことを特徴とする、高温強度及びエッチング性に優れた アパーチャグリル用素材。

1

【請求項2】 W及びNiの1種以上を合計含有量として0.10%以上乃至4.00%以下更に含有することを特徴とする請求項1のアパーチャグリル用素材。

【請求項3】 Nb、V、Ti、Zr、Ta及びBの中から選択されるI種若しくは2種以上を合計含有量として0.001%以上乃至0.5%以下更に含有することを特徴とする請求項1のアパーチャグリル用素材。

【請求項4】 W及びNiの1種以上を合計含有量として0.10%以上乃至4.00%以下そしてNb、V、Ti、Zr、Ta及びBの中から選択される1種若しくは2種以上を合計含有量として0.001%以上乃至0.5%以下更に含有することを特徴とする請求項1のアパーチャグリル用素材。

【請求項5】 結晶粒度がJIS G 0552で規定される粒度番号9.0以上に制御されていることを特徴とする請求項1、2、3乃至4のアパーチャグリル用素材。

【請求項6】 不純物が、重量%で、Si:0.05%・以下、P:0.02%以下、S:0.015%以下、O:0.015%以下、O:0.015%以下に制御されていることを特徴とする請求項1、2、3、4乃至5のアパーチャグリル用素材。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、カラーテレビ用ブラウン管に用いられる低炭素鋼板アパーチャグリル用素材に関するものであり、特には高温強度及びエッチング加工性に優れ、黒化処理時のグリッドの応力緩和現象に起因する色ずれが小さいことを特徴とするアパーチャグリル用素材に関する。本発明は、ファインピッチ化の傾向にあるアパーチャグリルへの要求に対応することができる。

[0002]

【従来の技術】カラーテレビ用ブラウン管のうちトリニトロン管においては、他のブラウン管が採用しているシャドウマスクとは異なる色選別電極を採用しており、この色選別電極はアパーチャグリルと呼ばれている。アパーチャグリルは、冷延鋼板にエッチング加工により多数のスリットを形成し、その後スリット方向に張力を付与した状態でフレームに張り渡し、その両側端縁をフレームにシーム溶接し、この状態で450~500℃の温度で黒化処理をすることにより製品とされ、トリニトロン管に組込まれる。

【0003】ここで、蒸気またはガスによる黒化処理は、表面に緻密で密着性の良い酸化膜を形成させ、内部からのガス発生、2次電子の発生、熱輻射、錆の発生等を防止するために施される処理であるが、張力をかけたまま熱サイクルを受けるため、応力緩和とともに張力低下が生じる。この張力低下が大きいと、共振周波数が変化し、可聴域になるとスピーカーの音で共振し、「色ずれ」と呼ばれる画像不良の原因となる。

【0004】この黒化処理時の張力低下に起因する色ず 10 れを防止するためには、冷延鋼板素材の高温強度、特に 黒化処理温度(450~500℃)でのクリープ強さを 高くする必要があり、そのための手段としては、アルミ キルド鋼板のC含有量を0.01~0、10重量%と高 く規定した方法(特開昭61-190041)、40~ 100ppmの窒素を含有する極低炭素鋼板を用いる方 法(特開昭62-249339)、0.20~2.0重 量%のCrと0.10~3.0重量%のMoを複合多量 添加する方法(特開平2-174042)、極低炭素鋼 板に0.02~0.07重量%のPと0.2~0.6重 20 量%のSiを添加して固溶強化する方法(特開昭63~ 145744)が、現在までに提唱されている。更に は、同日出願の特許願において、粒界を安定させる元素 を添加して、更に結晶粒を微細化させ、強化する方法が 提唱されている。

【0005】アパーチャグリル用素材として要求されるその他の特性としては、エッチング加工性が良好であること並びにエッチング加工後に平坦乃至均一なスリット形状が得られることが重要である。スリットの形状が、著しく損なわれたものを「線乱れ」といい、これも色ずれの原因となる。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】先に述べたように、従来の素材及び製造プロセスでは、黒化処理時にアパーチャグリルが熱と付加張力によりクリープを生じ、カラーテレビとして組立てられた後で、スピーカーの音に共振し、色ずれが生じるという問題があった。このような問題に対しては、アパーチャグリル構造体の剛性を上げるなど、設計・施行の変更による手段も考えられるが、いまだ十分な効果が得られていない。

40 【0007】他方、アパーチャグリル用素材自体の改善例として、上述した方法が提唱された。しかし、炭素の含有量を高くする方法は、エッチング加工前の熱処理でセメンタイトが粗大化するためにエッチング加工性が劣るという欠点がある。また、窒素含有量のみを規定する方法は、400℃までは効果があるが、400℃を超えると窒素の拡散速度が急激に速くなるので、十分な強度が得られなくなる。そして、多量のCrとMoを添加する方法は、高温強度の向上には有効であるが、これら2つの元素はいずれも耐食性を高める元素でもあるので、

50 エッチング速度の低下を招いてしまう。更に、PとSi

3

で固溶強化する方法は、これら2つの元素は偏析しやすいので、材料の強度分布にむらが生じ、エッチング加工性も劣化するという問題がある。

【0008】更に、粒界を安定させる元素を添加して、 結晶粒を微細化させる方法は、エッチング加工性を劣化 せずに、ある程度高いクリープ強さが得られるので、非 常に有効な方法である。

【0009】しかし、近年、益々高精細な画像が求められるようになっており、それに伴ない、アパーチャグリルのスリットも更にファインピッチ化の傾向をたどって 10いるので、それに対処しうるように、より高い高温強度を得ることが要望される。

【0010】結局、アパーチャグリル用の素材として要求される材料特性は特に以下の3点が重要である: の残留応力が少ないこと、

②450~470℃でのクリーブ強さが十分に高いこと、そして

③エッチング性が良いこと。

しかしながら、以上説明したように、優れたエッチング 加工性を具備し、一層高い高温強度を得るためには新し 20 いアパーチャグリル用素材が必要となる。

【0011】本発明の課題は、エッチング性に優れる低 炭素鋼素材を基礎として、優れたエッチング加工性と一 層高い高温強度を実現しうるアパーチャグリル用素材を 開発することである。

[0012]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的に向け検討を重ねた結果、Mnを適量に添加すれば、高温強度を向上させ、しかもエッチング加工速度を向上させる事がわかった。即ち、従来、脱酸材及び熱間加工性を向上させるための元素としてしか考慮されなかったMnに、これら2つの重要な効果があり、その最適必要量が異なることがここに初めて見出された。また、併せて、特定の添加元素を微量に添加する事により、より一層高温強度の向上が期待できることも判明した。

【0013】この知見に基づいて、本発明は、(1)低 炭素鋼板において、重量%で、

Mn: 0. 60%を超え乃至3. 00%以下 C: 0. 001%以上乃至0. 030%以下 を含有し、残部Fe及びその他の不可避不純物からなる 40 ことを特徴とする、高温強度及びエッチング性に優れた アパーチャグリル用素材、 (2) W及びNiの1種以上

ことを特徴とする、高温強度及びエッチング性に優れた アパーチャグリル用素材、(2) W及びNiの1種以上 を合計含有量として0.10%以上乃至4.00%以下 更に含有する(1)項のアパーチャグリル用素材、

(3) Nb、V、Ti、Zr、Ta及びBの中から選択 される1種若しくは2種以上を合計含有量として0.0 01%以上乃至0.5%以下更に含有する(1)項のア パーチャグリル用素材、及び(4)W及びNiの1種以 上を合計含有量として0.10%以上乃至4.00%以 下そしてNb、V、Ti、Zr、Ta及びBの中から選 50

択される1種若しくは2種以上を合計含有量として0.001%以上乃至0.5%以下更に含有する(1)項のアパーチャグリル用素材を提供する。

【0014】結晶粒度がJIS G 0552で規定される粒度番号9.0以上に制御されていることが好ましく、更には不純物が、重量%で、Si:0.05%以下、P:0.02%以下、S:0.015%以下、そしてO:0.015%以下に制御されていることが好ましい。

[0015]

【作用】本発明は、適量のMnを添加することによりエッチング加工性をむしろ向上させ、より高い高温強度を実現すると共に、必要ならW、Ni、Nb、V、Ti、Zr、Ta及びBから選択される特定の添加元素により鋼中転位の上昇運動を抑制し、黒化処理時の応力緩和を軽減することを基本とするものである。本発明構成成分及び要件の作用及びその限定理由について述べる。

【0016】Mn:Mnは、本発明の骨子となるべき元素で、通常は脱酸及び熱間加工性付与のために添加する。それだけの目的であれば、0.60重量%以下の添加量で十分であるが、本発明者らの実験によって、Mnには高温強度を向上させる効果と、更にエッチング加工速度を向上させる働きがある事が判明した。また、本発明の最大の目的であるこれら2つの効果を十分に引き出すには、0.60重量%を超える添加量が必要であり、逆に3.00重量%を超えて含有しても効果が飽和し意味がないことも判明したので、その添加範囲を0.60重量%を超え3.00重量%以下と規定した。

【0017】 C: Cは、Mnと共に、強度の確保及び黒 30 化処理時の変形に起因する色ずれの防止に効果がある。 しかし、多すぎると炭化物の量が増し、エッチング加工 不良の原因となるので、適正添加量は0.001重量% 以上乃至0.030重量%以下とする。

【0018】 W、Ni: WとNiは、固溶強化により、450 ∇ 以上の高温でも強度の向上に有効に寄与する。これらの元素はいずれも0.10 重量%未満ではまったく効果がなく、逆に4.00 重量%を超えても効果が飽和して意味がないので、適正添加量は、0.10 重量%以上4.00 重量%以下とする。

【0019】Nb、V、Ti、Zr、Ta、B:Nb、V、Ti、Zr、Ta、B:Nb、V、Ti、Zr、Ta、B:Nb、V、Ti、Zr、Ta、B:Nb、V、Ti、Zr、Ta、B:Nb、V、Ti、Zr、Ta、B:Nb、V、Ti、Zr、Ta、B:Nb、V、Ti、Zr、Ta、B:Nb、Po、Ti、Zr、Ta、B:Nb、Po、Ti、Zr、Ta、B:Nb、Po、Ti、Zr、Ta、B:Nb、V、Ti、Zr、Ta、B:Nb、V、Ti、Zr、Ta、B:Nb、V、Ti、Zr、Ta、B:Nb、V、Ti、Zr、Ta、B:Nb、V、Ti、Zr、Ta、B:Nb、V、Ti、Zr、Ta、B:

0.001重量%以上0.15重量%以下である。

【0020】Si:Siは多すぎるとSi系介在物が多 くなり、エッチング加工性の劣化を招くので0.05重 量%以下とすることが好ましい。

【0021】P:Pは固溶強化元素であるが、その含有 量が多いと粒界偏析などの原因により、圧延性やエッチ ング加工性を損ねるので、その含有量は0.02重量% 以下とすることが好ましい。

【0022】S:Sはその含有量が多いと硫化物系の介 在物が増えて、エッチング加工性が劣化し、更に、酸洗 10 時の表面欠陥の原因ともなるので、その含有量は0.0 15重量%以下とすることが好ましい。

【0023】 〇: 〇はその含有量が多いと酸化物系の介 在物が増えてエッチング加工性が劣化するので、その含 有量は0.015重量%以下とすることが好ましい。

【0024】 結晶粒度: 通常の極低炭素鋼は、450℃ を超えると、転位の上昇運動が活発となり、転位密度低 下による応力緩和が起こりやすくなる。しかし、本発明 によるアパーチャグリル用素材鋼板は、上述したよう に、Mnと補助的なWその他の添加元素を適正量添加す 20 ることにより、この転位の上昇運動を抑制している。本 発明者らの実験結果によれば、このような組成制御をし たうえで、結晶粒を微細化させることにより、強度及び 髙温でのクリープ強さ共に従来より高い値が得られる。 即ち、従来、高温でのクリープ強さを低下させると考え られていた細粒化を逆に積極的に利用しようとしたこと に本発明の一つの特徴がある。

【0025】更に本発明者らの基礎的実験では、結晶粒 度が粒度番号9. 0以上になると、450~500℃の 温度領域でのクリープ強さに顕著な向上が見られ、黒化 30 処理時の張力低下が防止できることが確認されたので、 結晶粒度を粒度番号9.0以上とすることが好ましい。 ここにおいて、粒度番号とはJIS G 0552で規 定される粒度番号である。

【0026】上記のように各成分そして好ましくは結晶 粒度を制御することにより、エッチング加工性を劣化さ せずに高温強度を向上させ、色ずれの原因となる黒化処 理時の張力低下を防止することができる。

[0027]

【実施例及び比較例】まず、各種供試材は、溶製→脱ガ ス後連続鋳造→熱間圧延を経て、以後冷間圧延及び焼鈍 を繰り返し、板厚0.15mmの冷延板としたものであ る。尚、この時の成分及び結晶粒度は、表1に示す通り

【0028】各供試材について、常温と450℃で引張 強さを測定した。更にクリープ強さの評価としては、4 50℃で材料に300N/mm¹の一定張力をかけるク リープ試験を行い、30分間経過した時の伸び率を測定 し、0.8%以下であれば合格とした。引張強さ及びク リープ試験の測定は全て圧延方向に対して直角の方向の みに対して行った。また、エッチング性の評価として は、実際に供試材をアパーチャグリルのスリットにエッ チング加工することにより、エッチング壁面の状況をS EMで観察して、良、不良の判定を行なった(〇:良 ×:不良)。尚、この時スリットは圧延方向に対して直 角に配列させるようにエッチングし、エッチング液には 塩化第2鉄を使用した。結果を表1に併せて示す。

[0029]

【表1】

1.・チング 壁面の 状況		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	××	×	×	×	0	
クリーア試 颗後の	母(%)	0.8	0.7	9.0	9.0	9.0	0.6	9.0	9.0	9.0	0.5	0.5	0.6	0.6	0.5	0.5	0.3	2.6	0.5	0.4	0.4	0.4	2.5	
ラ!張強さ (N/mm²)	at 450°C	541	295	588	585	583	581	584	585	580	900	601	587	588	605	603	641	312	667 622	622	624	629	361	
	at 範	842	863	887	885	880	881	883	882	884	901	305	988	887	908	903	942	651	968	925	923	921	702	
結晶	SS No.	9.5	9.5	ري دي	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.5	11.5	9.5	9.5	9.5	11.0	11.5		11.5					
化学成分 (重量%) 残	中				Np:0.09	V:0.08	Ti:0.05	Zr:0.04	Ta:0.03	B:0.06	Nb:0.10, V:0.09	Nb:0.11, Ti:0.08	W:1.56	Ni:1.65			Ni:1.35, W:1.16 Nb:0.12, V:0.09	B:0.01	Ni:1.87, W:2.56, Nb:0.18, V:0.12	Ni:1.23, V:0.17	W:1.45, Ti:0.26	Ni:1.36, Zr:0.35	W:1.25, Ta:0.43	
	0	0.012	0.011	0.010	0.001	0.013	0.013	0.009	0.013	0.006	0.007	0.013	0.003	0.011	0.010	0.005	0.013	0.012	0.010	0.013	0.010	0.014	0.112	0.012
	S	0.011	0.007	0.003	0.008	0.010	0.007	0.008	0.012	0.008	0.010	0.003	0.010	0.007	0,005	0.010	0.003	0.011	0.010			0.110		
	ď	0.010	0.012	0.013	0.003	0.015	0.003	0.012	0.014	0.011	0.008	0.010	0.016	0.015	0.007	0.014	0.002	0.015	0.013	0.011	0.112	0.016	0.013	0.014
	S i	0.020	0.032	0.023	0.035	0.018	0.022	0.038	0.033	0.036	0.030	0.029	0.019	0.031	0.027	0.025	0.022	0.022	0, 018	0.133	0.030	0.037	0.032	0.038
	၁	0.011	0.014	0.018	0.014	0,010	0.014	0.013	0.014	0.016	0.003	0.012	0.011	0.013	0.015	0.012	0.014		0.786			0.011		
	Mn	0.78	1.67	2, 36	1.09	1.18	1. 42	1,34	1.27	1.51	1.01	1.32	0.95	0.77	1.13	0.86	1.36	0.63	1.92	1.27	1.34	1.01	1.40	0.17
(共記代材 No.		~	0	က	4	വ	ဖ		発		-	11	12	13	1 4	<u>ر</u> ت	1 6	1	18		C)	例21		

【0030】表1の結果から次の事項が明らかである。 即ち、本発明例No.1~16に係わる材料は、何れも 高温強度、特に450℃でのクリープ強さに優れ、エッ チング加工性も良好である。このように、本発明による アパーチャグリル用素材鋼板は、アパーチャグリル用素 材鋼板として要求される項目を充足していることが分か る。

7

【0031】これに対して、比較例No. 17に係わる 材料は低炭素鋼の強化機構に決定的な役割を果たすCの 50 Siの含有量が0.05wt%を超えているために、S

含有量が0.001wt%よりも少ないために、常温及 び450℃での引張強さやクリープ強さに劣っている。 【0032】逆に、比較例No.18に係わるものは、 Cの含有量が0.030wt%を超えているためにセメ ンタイトが析出して粗大化し、母相の連続性が著しく損 なわれ、均一にエッチングがされず、壁面が荒れて良好 なスリット形状が得られなかった。

【0033】一方、比較例No.19に係わる材料は、

i系の介在物が数多く存在し、そのためエッチングした 際、壁面に肌荒れが生じている。

【0034】また、比較例No. 20に係わるものは、 Pの含有量が0.05wt%を超えているために、著し く粒界偏析し、そのためエッチングした際、壁面に肌荒 れが生じている。

【0035】そして、比較例No. 21に係わるもの は、Sの含有量が0.015wt%を超えているため に、硫化物系の介在物が数多く存在し、そのためエッチ ングした際、壁面に肌荒れが生じている。

【0036】次に、比較例No. 22に係わるものは、 〇の含有量が0,015wt%を超えているために、酸 化物系の介在物が数多く存在し、そのためエッチングし た際に、壁面に肌荒れが生じている。

【0037】最後に、比較例No. 23に係わるもの は、本発明で最も重要な元素であるMnの含有量が 0.

60重量%以下であり、それに加えてWやNb等の他の 強化元素も含有されていないために、結晶粒が微細化せ ず、常温及び450℃での引張強さやクリープ強さが劣 っている。

10

[0038]

【発明の効果】以上に説明したが如く、本発明によれ ば、低炭素鋼板において、Mnの固溶硬化と粒界を安定 化させる作用よる高温強度を向上させる効果と、更にエ ッチング加工速度を向上させる効果を利用し、更には微 10 量成分を適量に調整し、結晶粒を微細化させることによ り、高温強度が高く、しかもエッチング加工性に優れた アパーチャグリル用素材鋼板を提供することができる。 より高度な画像を得るためにグリットの配列が今後益々 ファインピッチ化の傾向にあるが、本発明はその要求に 充分に対応することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 増田 剛志

神奈川県高座郡寒川町倉見3番地日本鉱業 株式会社倉見工場内

(72) 発明者 西川 清明

神奈川県高座郡寒川町倉見3番地日本鉱業

株式会社倉見工場内

(72)発明者 津山 青史

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号日本

鋼管株式会社内

(72)発明者 細谷 佳弘

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号日本

鋼管株式会社内

(72) 発明者 馬場 裕

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号日本

鋼管株式会社内

(72) 発明者 大沢 紘一

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号日本

鋼管株式会社内